(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16185 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08F 2/00, B01J 19/22, C08F 2/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07480

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2000 (02.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 072.0 30. August 1999 (30.08.1999) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BREHM, Helmut** [DE/DE]; Dachsstrasse 22, D-47800 Krefeld (DE). **HARTAN, Hans-Georg** [DE/DE]; Lankstraat 1, D-47625 Kevelaer (DE).

(74) Anwalt: **WOLFF, Felix**; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, D-50668 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIZATE COMPOSITION AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYMERISATZUSAMMENSETZUNG UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to water-soluble, preferably powder-form polymerizate compositions which are obtained by continuous polymerisation of at least one unsaturated monomer. At least one parameter that influences the polymerisation is varied according to a recurrent pattern. The invention also relates to the use of the inventive polymerizate compositions and to a method for producing them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche, vorzugsweise pulverförmige Polymerisatzusammensetzungen erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren, wobei mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung.

WO 01/16185 A1

Polymerisatzusammensetzung und ein Verfahren zu dessen Herst llung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche, vorzugsweise pulverförmige Polymerisatzusammensetzungen erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren und deren Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Polymerisatzusammensetzungen.

Polymere aus nichtionogenen, anionischen sowie kationischen Vinylmonomeren werden als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, Erz- und Kohleaufbereitung sowie Papierherstellung verwendet.

Die Flockungsmittel werden z.B. zur Beschleunigung der Entwässerung von feststoffhaltigen Trüben, wie beispielsweise Klärschlamm, eingesetzt. Als Entwässerungsmaschinen kommen Kammerfilterpressen, Zentrifugen oder Siebbandpressen oder dergleichen zum Einsatz.

Um eine hohe Durchsatzleistung auf den genannten Maschinen bei optimaler Entwässerung und Filtrat-(Zentrat-)klarheit zu erreichen, muß die Art und Menge des Flockungsmittels sorgfältig auf den Schlamm abgestimmt werden, weil die zu entwässernden Schlämme je nach Herkunft, z. B. aus Häfen, Teichen oder kommunalen Kläranlagen eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

Aber auch bei einer bestimmten Schlammart können Veränderungen der Inhaltsstoffe des Schlamms dessen Entwässerungsverhalten verändern und somit bei konstanter Flockungsmitteldosierung zu einer mangelhaften Entwässerung oder einer zunehmenden Trübung des Filtrats führen. Besonders deutlich treten diese Änderungen bei der Abwasserreinigung von Gemischen aus Kommunal- und Industrieabwässern auf. Durch die Änderung der Schlamminhaltsstoffe ist aber auch oftmals eine einfache Erhöhung der Flockungsmittelmenge nicht ausreichend, um die Entwässerungs- bzw. Filtratqualität zu halten. In diesen Fällen muß ein anderes Flockungsmittel mit höherer oder niedrigerer Ladung oder höherem oder niedrigerem Molgewicht eingesetzt werden.

Beispielsweise wird in der WO 95/33697 ein Verfahren zur Entwässerung von Suspensionen vorgeschlagen, bei dem zwei verschiedene Entwässerungshilfsmittel nacheinander dosiert werden. Ein niedermolekulares, ionisches Polymer hat die Aufgabe, die Trübstoffe zu coagulieren, während das hochmolekulare Polymer die Flockung bewirkt, wobei die Menge des niedermolekularen ionischen Polymers der Schlammzusammensetzung, d. h. dem Entwässerungsergebnis, laufend angepaßt wird. Aber auch das hochmolekulare, die Flockung bewirkende Polymer muß bezüglich seines Molgewichts und seiner Ladung auf den Schlamm abgestimmt werden. Zur Auswahl stehen laut obiger Patentanmeldung Copolymere, die aus 2,5 Mol-% kationischem Monomer und 97,5 Mol-% Acrylamid bis 65 Mol-% kationischem Monomer und 35 Mol-% Acrylamid aufgebaut sind.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe ein Flockungsmittel bereitzustellen, mit dem ein breites Spektrum unterschiedlicher Feststoffe aus Suspensionen schneller und mit einem höheren Abscheidegrad abgetrennt werden können und das auf eine Änderung der Trübe weniger empfindlich reagiert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer wasserlöslichen, vorzugsweise pulverförmigen Polymerisatzusammensetzung gelöst, die durch kontinuierliche Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren erhältlich ist, wobei mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Die kontinuierliche Polymerisation erfolgt nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise ist die Polymerisation eine Lösungspolymerisation. Vorzugsweise wird die kontinuierliche Polymerisation auf einem bewegten Träger durchgeführt, wie er z.B. in der EP 0 296 331 B1 oder in der EP 0 228 638 B1 gelehrt wird, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten. In der EP 0 296 331 B1 und in der EP 0 228 638 B1 ist der bewegte Träger ein Förderband, auf das eine wäßrige, von Sauerstoff befreite

Monomerenlösung dosiert wird, die nach Zusatz von Katalysatoren unter Freiwerden der Polymerisationswärme zu einem festen Gel polymerisiert. Am Ende des Förderbandes wird das feste Gel abgenommen und vorzugsweise nach bekannten Verfahren kontinuierlich zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Die einzusetzenden Monomeren können nichtionogen, anionisch oder kationisch sein. Bevorzugte Monomere sind (Meth-)acrylsäure und ihre Salze, (Meth-)acrylsäureester, (Meth-)acrylsäureamide, 2-Acrylamido-2-methylpropansäure und ihre Salze, Allylsulfonsäure und ihre Salze sowie Diallyl-dialkylammoniumchloride. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylamid, Acrylsäure und ihre Salze, Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylate und Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylamide als Salz oder in quaternierter Form.

Die Monomeren können allein in Lösung oder, um Co- und Terpolymerisatzusammensetzungen zu erhalten, in Mischung mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Der Fachmann erkennt, daß auch mehr als drei Monomeren miteinander polymerisiert werden können.

Die Polymerisation kann durch chemische Katalyse und/oder energetische Strahlung/Licht (z.B. UV-Licht) initiiert werden. Bevorzugte Katalysatoren sind organische und anorganische Perverbindungen wie Persulfate und Alkyl(hydro)peroxide in Verbindung mit reduzierenden Substanzen wie Alkalisulfiten, ggf. unter Zusatz von Eisen(II)salzen. Bevorzugte Photoinitiatoren sind 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid und/oder Benzoinderivate.

Erfindungsgemäß muß mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert werden.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, sich jedoch in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer dem

Fachmann geläufigen sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation, beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wässrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem man die Menge mindestens eines Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert,

b) die Konzentration der Monomerlösung, indem man die Menge eines Monomeren höherer und/oder niedrigerer Konzentration gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert,

c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,

d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,

e) der pH-Wert der Monomerlösung, indem man die Säure- bzw. Alkalidosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzung.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z.B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die Polymersationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung läßt sich besonders vorteilhaft zur Flockung vorzugsweise von Wasserinhaltsstoffen und/oder zur Entwässerung von Suspensionen einsetzen. Diese Verwendung ist deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisatzusammensetzungen durch Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren, bei dem mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Die Polymerisation erfolgt nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise ist die Polymerisation eine Lösungspolymerisation. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch auf einem bewegten Träger durchgeführt, wie er

z.B. in der EP 0 296 331 B1 oder in der EP 0 228 638 B1 gelehrt wird, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten. In der EP 0 296 331 B1 und in der EP 0 228 638 B1 ist der bewegte Träger ein Förderband, auf das eine wäßrige, von Sauerstoff befreite Monomerenlösung dosiert wird, die nach Zusatz von Katalysatoren unter Freiwerden der Polymerisationswärme zu einem festen Gel polymerisiert. Am Ende des Förderbandes wird das feste Gel abgenommen und vorzugsweise nach bekannten Verfahren kontinuierlich zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Die Monomeren können beliebige vorzugsweise ungesättigte Monomere sein. Bevorzugte Monomere sind jedoch (Meth-)acrylsäure und ihre Salze, (Meth-)acrylsäureester, (Meth-)acrylsäureamide, 2-Acrylamido-2-methylpropansäure und ihre Salze, Allylsulfonsäure und ihre Salze sowie Diallyl-dialkylammoniumchloride. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylamid, Acrylsäure und ihre Salze, Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylate und Dialkylaminoalkyl-(meth-)acrylamide als Salz oder in quaternierter Form.

Die Monomeren können allein in Lösung oder um Co- und Terpolymerisatzusammensetzungen zu erhalten in Mischung mit andern Monomeren polymerisiert werden. Der Fachmann erkennt, daß auch mehr als drei Monomeren miteinader polymerisiert werden können.

Die Polymerisation kann durch chemische Katalyse und/oder energetische Strahlung/Licht (z.B. UV-Licht) initiiert werden. Bevorzugte Katalysatoren sind organische und anorganische Perverbindungen wie Persulfate und Alkyl(hydro)peroxide in Verbindung mit reduzierenden Substanzen wie Alkalisulfiten, ggf. unter Zusatz von Eisen(II)salzen. Bevorzugte Photoinitiatoren sind 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid und/oder Benzoinderivaten.

Erfindungsgemäß wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer dem Fachmann geläufigen sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlch, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wässrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem man die Menge mindestens eines Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert,

b) die Konzentration der Monomerlösung, indem man die Menge eines Monomeren höherer und/oder niedrigerer Konzentration gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert,

c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,

d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,

e) der pH-Wert der Monomerlösung, indem man die Säure- bzw. Alkalidosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzung.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z.B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die Polymersationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Zur Durchführung dieser Verfahrensvariante wird die in der EP 0296331, Beispiel 4 und Fig. 2 beschriebene kontinuierliche Polymerisation dahingehend verändert, daß über die Dosierventile 28 und 30 der Massedurchfluß der Katalysatorlösungen nach einem vorgewählten Muster mit einem Regler in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederkehrend verändert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten Acrylamidlösung oder einer Monomerlösung aus Acrylamid und einem kationischen Monomer eine konstante Menge an Katalysatorlösung dosiert. Aus einer weiteren Vorlage wird die Lösung eines kationischen Monomers mit sich ständig in Form einer sinusförmigen Schwingung ändernden Mengen dosiert. Die sich ändernde Monomerkonzentration führt aufgrund der exothermen Reaktion zu einer sich ständig ändernden Temperatur im Polymerisat auf dem Polymerisationsband. Die am Trocknerende im Abstand von 5 Min. gezogenen Proben zeigen deutlich die sich ändernde Kationizität, die um einen Mittelwert schwingt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Molgewichtsregler wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Isopropanol in eine kationische Monomerenlösung dosiert und dabei gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert. Durch diese Verfahrensweise erhält man eine Polymerisatzusammensetzung, deren Molekulargewichtsspektrum von niedrigmolekularen, hochkationischen bis zu hochmolekularen niedrigkationischen Polymeranteilen reicht.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu einer dem Polymerisationsband konstant zufließende Monomerlösung, die ein nichtionogenes und ein kationisches Monomer sowie den Katalysator und einen Molgewichtsregler enthält, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge des nichtionogenen Monomeren dosiert. Das erhaltene Co-Polymer wird nicht nur gemäß einem wiederkehrenden Muster in seiner Zusammensetzung bzw. Ladungsdichte sondern auch in seinem Molgewicht bzw. seiner Lösungsviskosität verändert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von Terpolymerisatzusammensetzungen. Beispielsweise wird in den dem Polymerisationsband konstant zufließenden Strom einer Monomerlösung aus Acrylamid, quaterniertem Dimethylaminopropyl-acrylamid, mindestens einem

Katalysator und einem Molekulargewichtsregler eine sich gemäß einem wiederkehrenden Muster ändernde Menge einer Lösung von quaterniertem Dimethylaminoethylacrylat dosiert. Bei dieser Verfahrensvariante ändert sich zwangsläufig die Molekulargewichtsregler- und die Katalysatorkonzentration. Um dies zu vermeiden, muß die Lösung des quaternierten Dimethylaminoethylacrylats ebenfalls Molekulargewichtsregler und/oder Katalysator enthalten.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Polymerisation auf zwei parallel betriebenen Polymerisationsanlagen. Auf den Polymerisationsbändern erfolgt die Änderung der die Polymerisation beeinflussenden Parameter jeweils phasenverschoben, d. h., wenn z. B. die Monomerenmenge auf der einen Polymerisationsanlage dem Maximum zustrebt, nähert sich die auf dem anderen Polymerisationsanlagen dem Minimum. Am Ende der Polymerisationsanlagen werden die beiden Polymerstränge, vorzugsweise Polymergele, nur einem Trockner zugeführt.

Durch diese Vorgehensweise ist die Menge an Polymerisat, die dem Trockner zugeführt wird nahezu konstant und es wird Über- oder Untertrocknung im Trockner vermieden. Weiterhin werden Probleme in den nachfolgenden Mühlen durch unterschiedliche Wassergehalte und damit schwankende Kornelastizität reduziert.

Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie einfach herzustellen ist und daß sie eine große Bandbreite z.B. von Molekulargewichten und/oder Ionogenitäten aufweist. Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung eignet sich insbesondere als Flockungsmittel und/oder zur Entwässerung von Suspensionen, wobei mit der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung ein breites Spektrum unterschiedlicher Feststoffe aus Suspensionen schneller und mit einem höheren Abscheidegrad abgetrennt werden können und die Polymerisatzusammensetzung auf eine Änderung der Trübe weniger empfindlich reagiert als Polymerisate gemäß dem Stand der

Technik. Mit einer sehr kleinen Anzahl von Polymerisatzusammensetzungen kann eine große Zahl von Flockungs- bzw. Entwässerungsproblemen gelöst werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymerisatzusammensetzungen mit einer großen Bandbreite an Eigenschaften erzeugt werden. Bestehende Verfahren können einfach auf das erfindungsgemäße Verfahren umgestellt werden. Aufwendige Regelungstechnik, die benötigt wird um bestimmte Parameter konstant zu halten, kann entfallen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erklärt, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Die in den Beispielen aufgeführten Viskositäten und Ladungsdichten wurden gemäß den unten aufgeführten Verfahren bestimmt:

Bestimmung der Viskosität:

In einem 400 ml-Becherglas werden 3,4 ± 0,01 g Produkt eingewogen. Dann werden 302,6 ± 0,1 g demineralisiertes Wasser (22 ± 3 °C) so zugegeben, daß das Produkt im Lösewasser klumpenfrei verteilt ist. Die Lösung muß dann sofort mit dem Fingerrührer gerührt werden. Die Lösezeit beträgt bei 200 ± 10 Upm 60 Min.

Danach werden 34 ± 0,1 g NaCl zugesetzt, ca. 1 Min. bei einer Drehzahl von 300 - 500 Upm verteilt und innerhalb von 15 Min. durch weiteres Rühren bei 200 ± 10 Upm gelöst. Nach einer Temperierung auf 20 ± 1 °C wird die Spindel Nr. 1 ??? langsam, ohne die Lösung aufzurühren, eingetaucht und die Viskosität mit dem Brookfield-Viskosimeter bei 10 Upm bestimmt.

Bestimmung der Ladungsdichte

Die Bestimmung der Ladungsdichte wird mit einem Partikelladungsdetektor PCD 02 der Fa. Mütek/Herrsching durchgeführt. Bei der Polyelektrolyttitration (Titrator DL 21, Fa. Mettler) wird mit entgegengesetzten Polyionen (Polyethylensulfonat-Na, Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid) bis zum isoelektronischen Punkt oder Wendepunkt titriert.

Der Titrator liefert die Angabe der Ladungsdichte in mmol Polyion/g Polymer. Durch Umrechnung mit der Molmasse des eingesetzten Monomeren wird die Ionogenität in Gewichtsprozent erhalten.

Die Entwässerbarkeit eines Schlammes wird anhand des nachstehend beschriebenen Verfahrens ermittelt:

Bestimmung der Entwässerung auf Hochleistungszentrifugen

500 ml einer 0,1%igen Polymerlösung werden 60 Sekunden mit einem Ultra Turrax T 25 N mit Dispergierwerkzeug S 25 N-18G (Fa. Janke & Kunkel / D-79217 Staufen) bei 24000 U/min geschert. 500 ml eines Schlammes werden in einem Rührgefäß mit der Polymerlösung unter Rühren mit einem 3-Fingerrührer bei 1000 U/min für 10 Sekunden vermischt und anschließend auf ein Sieb mit 150 mm Durchmesser mit einer Maschenweite von 0,2 mm gegeben. Gemessen wird die Durchlaufzeit für 200 ml Filtrat und die Klarheit des Filtrats mit einem Klärkeil.

Klarheit 0 bedeutet keine Klärung und Klarheit 46 beste Klärung.

Es werden mindestens drei Zugabemengen geprüft, z. B. 120, 140 und 160 g Polymer pro m^3 Schlamm. Je nach Versuchsergebnis wird die Reihe in Richtung weniger oder mehr Polymer erweitert.

In der Beschreibung der Beispiele werden folgende Abkürzungen verwendet:

Abkürzungen:

ACA	Acrylamid
ABAH	2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid
DIMAPA-Quat.	Dimethyl-aminopropyl-acrylamid mit Methylchlorid quaterniert
DIMAEA-Quat.	Dimethyl-aminoethyl-acrylat mit Methylchlorid quaterniert
V 80	Versenex 80 (The DOW Chem. Comp.)

Beispiel 1

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung aus ACA und DIMAPA-Quat. erfolgt durch kontinuierliche Photopolymerisation. Die Beleuchtungsstärke beträgt ca. 2000 µW/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm.

Ansatz:

2.250	kg	Weichwasser
660	kg	DIMAPA-Quat. 60%ig
3.074	kg	ACA-Lösung 50%ig
1,4	kg	V 80
ca. 1	kg	Schwefelsäure 50%ig
150	kg	Spülwasser
6.136,4	kg	Monomerlösung pH: 4

Die Monomerlösung fließt mit einer Temperatur von 0 °C, mit Stickstoff gespült, (Sauerstoffgehalt: 0,6 ppm) kontinuierlich mit 320 kg/h zum Polymerisationsband. In diesen Zulauf 1 werden folgende Zuläufe über einen Statikmischer zugemischt:

Zulauf 2: 7 l/h 2%ige ABAH-Lösung

Zulauf 3: 7,9 l/h 1%ige Ameisensäure

Zulauf 4: 60%ige DIMAPA-Quat.-Lösung, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 11,5 kg/h gleichmäßig ansteigend auf 95 kg/h und gleichmäßig wieder abnehmend auf 11,5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. auf einem Polymerisationsband wird das feste Polymergel in einem Fleischwolf zerkleinert und auf einem Bandtrockner in Zone 1 und 2 mit 120 °C, Zone 3 mit 115 °C und Zone 4 und 5 mit 95 °C Zulufttemperatur getrocknet.

Die am Ende des Trockners im Abstand von 5 min. gezogenen Proben zeigen folgende Kenndaten:

1. Probenahme nach einer Stunde Versuchsdauer

Zeit (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Viskosität (mPa•s)	640	635	610	625	620	640	600	555	620	670	660	700	650
Ionogenität (%)	42,8	37,8	30,8	25,7	24,8	30,7	35,3	41,3	47,4	47,5	47	44,6	41

2. Probenahme nach s chs Stunden Versuchsdauer

Zeit (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Viskosität (mPa•s)	710	610	640	630	650	635	605	610	655	650	650	620	660
Ionogenität (%)	46,5	43,3	34,5	33,2	25	26,4	30,3	35,9	42,2	48,4	49,9	49,7	46,4

Die gemahlene und auf 150 bis 1000 µm gesiebte Siloprobe (Mischprobe) hat eine Viskosität von 630 mPa•s und eine Ionogenität von 40,9 %.

Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung aus ACA und DIMAPA-Quat. erfolgt durch kontinuierliche Photopolymerisation. Die Beleuchtungsstärke beträgt ca. 2000 µW/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm.

Ansatz:

2.120	kg	Weichwasser
1.500	kg	DIMAPA-Quat. 60%ig
2.200	kg	ACA-Lösung 50%ig
1,5	kg	V 80
ca. 2	kg	Schwefelsäure 50 %ig
150	kg	Spülwasser
5.973,5	kg	Monomerlösung pH: 3,8

Die Monomerlösung fließt mit einer Temperatur von 3 °C, mit Stickstoff gespült, (Sauerstoffgehalt: 0,8 ppm) kontinuierlich mit 320 kg/h zum Polymerisationsband. In diesen Zulauf 1 werden folgende Zuläufe über einen Statikmischer zudosiert:

Zulauf 2: 7,8 l/h 1,5%ige ABAH-Lösung

Zulauf 3: 10,9 l/h 1,0%ige Ameisensäure

Zulauf 4: 60%ige DIMAPA-Quat.-Lösung, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 12,8 kg/h gleichmäßig ansteigend auf 95 kg/h und gleichmäßig wieder abnehmend auf 12,8 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 45 min. wird das feste Polymergel mit einem Fleischwolf zerkleinert und auf einem Bandtrockner in Zone 1 und 2 mit 115 °C, Zone 3 mit 110 °C und Zone 4 und 5 mit 95 °C getrocknet.

Die am Ende des Trockners im Abstand von 5 min. gezogenen Proben zeigen folgende Kenndaten:

Zeit (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Viskosität (mPa•s)	435	435	445	450	460	500	500	450	480	470	470	430	425
Ionogenität (%)	47,6	48,1	50,3	53,2	56,3	58,5	55,1	54,4	51,5	51,5	47,1	45,4	45,8

Die gemahlene und auf 150 bis 1000 µm abgesiebte Siloprobe (Mischprobe) hat eine Viskosität von 470 mPa•s und eine Ionogenität von 53 %. Der Wassergehalt beträgt 10,5 %.

Beispiel 3

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung aus ACA und DIMAPA-Quat. erfolgt durch kontinuierliche Photopolymerisation. Die Beleuchtungsstärke beträgt ca. 2000 µW/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm.

Ansatz:

2.150	kg	Weichwasser
3.090	kg	DIMAPA-Quat. 60%ig
1.230	kg	ACA-Lösung 50%ig
0,9	kg	V 80
ca. 2	kg	Schwefelsäure 50%ig
150	kg	Spülwasser
6.522,9	kg	Monomerlösung pH: 3,8

350 kg/h dieser Monomerlösung werden in einem Wärmetauscher auf 2 °C abgekühlt und in einem mit 3 m³ Stickstoff pro Stunde durchströmten Stripper vom gelösten Sauerstoff bis auf einen Restgehalt von 0,9 ppm befreit. Mit diesem Zulauf 1 werden vor der Aufgabe auf das Polymerisationsband die folgenden Lösungsmengen vermischt:

Zulauf 2: 9,6 l/h 1,5%ige ABAH-Lösung

Zulauf 3: 10,9 l/h 1,0%ige Ameisensäure

Zulauf 4: 50%ige ACA-Lösung, die 250 ppm V 80 enthält, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 17 kg/h gleichmäßig auf 120 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 17 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Das nach 40 min. erhaltene Polymergel wird wie im Beispiel 2 zerkleinert und getrocknet.

Die am Trocknerende gezogenen Proben zeigen folgende Kenndaten:

Zeit (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Viskosität (mPa•s)	440	460	430	440	405	370	350	330	330	330	325	370	420
Ionogenität (%)	50,5	49	47,5	49	52	52,8	57,7	53,6	58,4	55,1	52,3	50,9	49,5

Die Siloprobe (Mischprobe) des Endproduktes hat eine Viskosität von 350 mPa•s und eine Ionogenität von 53,0 Gew.-%.

Beispiel 4

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung aus ACA, DIMAPA-Quat und DIMAEA-Quat. erfolgt durch kontinuierliche Photopolymerisation. Die Beleuchtungsstärke beträgt ca. 2000 µW/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm.

Ansatz:

2.120	kg	Weichwasser
1.500	kg	DIMAPA-Quat. 60%ig
2.200	kg	ACA-Lösung 50%ig
1,5	kg	V 80
ca. 2	kg	Schwefelsäure 50%ig
150	kg	Spülwasser
5.972,5	kg	Monomerlösung pH: 3,8

Diese Monomerlösung bildet mit 320 kg/h den Zulauf 1. Sie wird gekühlt und mit Stickstoff gespült wie in Beispiel 3. Vor dem Polymerisationsband zugemischt werden folgende Zuläufe:

Zulauf 2: 7,8 l/h 1,5%ige ABAH-Lösung
Zulauf 3: 10,9 l/h 1,0%ige Ameisensäure
Zulauf 4: 80%ige DIMAEA-Quat.-Lösung, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 45 min. von 15 kg/h gleichmäßig auf 95 kg/h ansteigend und wieder gleichmäßig auf 15 kg/h abnehmend geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der Versuchsdauer von ca. 18 Std. beibehalten.

Das nach 45 Min. Verweilzeit vom Polymerisationsband abgezogene Gel wird wie in Beispiel 2 zerkleinert und getrocknet.

Die am Trocknerende im Abstand gezogenen Proben haben folgende Kenndaten:

Zeit (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Viskosität (mPa•s)	555	590	530	585	545	560	530	520	530	550
Ionogenität (%)	61,3	61,6	54	50,6	48	46,8	50,3	53,5	58,6	61

Nach dem Trockner wird das Polymer gemahlen, auf die Kornfraktion 150 - 1000 µm gesiebt und in einen NAUTA-Mischer gefördert. Eine Probe aus dem Mischer hat eine Viskosität von 540 mPa•s und eine Ionogenität von 55 %.

Anwendungstechnisch Prüfung (Labor)

Bei diesem Beispiel wird die Entwässerbarkeit eines Faulschlamms einer Kläranlage, der mit der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung und mit Polymerisaten gemäß des Standes der Technik versetzt worden ist, verglichen.

Der Schlamm hatte einen pH-Wert von 7,1 und wies eine Trockensubstanz von 3,5 Gew.-% auf.

Zugabe-Menge[1] g/m³	**Polymer aus Beispiel 3**		**Vergleich 1** Praestol® 644 BC[2] Viskosität: 365 mPa.s Ionogenität: 52 %		**Vergleich 2** Praestol® 650 BC[2] Viskosität: 370 mPa.s Ionogenität: 39 %	
	Zeit für 200 ml Filtrat (sec)	Klarheit Klärkeil 0 – 46	Zeit für 200 ml Filtrat (sec)	Klarheit Klärkeil 0 – 46	Zeit für 200 ml Filtrat (sec)	Klarheit Klärkeil 0 – 46
160	29	26				
170	25	27				
180	18	29				
190			27	31		
200			24	33		
220			16	34		
260					50	26
280					31	30

[1] Dosierung aus 0,1%iger Lösung

[2] Nicht erfindungsgemäße Polymere aus ACA/DIMAPA-Quat, die von der Stockhausen GmbH & Co.KG hergestellt werden.

Es zeigt sich, daß mit der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung die Feststoffe bei nahezu gleichbleibender Klarheit des Filtrats und vergleichbarer Geschwindigkeit jedoch mit weniger Polymerisat abgetrennt werden können.

Anwendungstechnische Prüfung (Kläranlage)

Bei diesem Beispiel wird Faulschlamms einer Kläranlage auf einer Zentrifuge entwässert, der mit der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung und mit Polymerisaten gemäß des Standes der Technik versetzt worden ist.

Zentrifuge: Typ: Westfalia CA 505
Drehzahl: 3520 min^{-1}

Faulschlamm: Menge: 29 m^3/h
Trockensubstanz: 2,7 %

Polymer	Polymerlösung		Dickschlamm	AG[4]
	Konzentr. G/l	Verbrauch m^3/h	TS[3] %	%
aus Beispiel 2	5	1,31	33	98,6
Vergleich 3 Praestol®[1] 853 BC	5	1,32	26,9	98,7
Vergleich 4 Praesol®[2] A 7112	5	1,30	29,3	98,7

[1] Nicht erfindungsgemäßes Copolymer aus ACA und DIMAPA-Quat., Viskosität: 460 mPa.s, Ionogenität: 54 %, Hersteller: Stockhausen GmbH & Co.KG

[2] Nicht erfindungsgemäßes Copolymer aus ACA und DIMAEA-Quat., Viskosität: 505 mPa.s, Ionogenität: 63 % Hersteller: Stockhausen GmbH & Co.KG

[3] TS = Trockensubstanz

[4] AG = Abscheidegrad

$$AG\ (\%) = \frac{TS_{Austrag} \bullet (TS_{Zulauf} - TS_{Zentrat}) \bullet 100}{TS_{Zulauf} \bullet (TS_{Austrag} - TS_{Zentrat})}$$

Es zeigt sich, daß mit der erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzung eine bessere Schlammeindickung bei gleichbleibendem Abscheidegrad und Polymerisatzusatz erzielen läßt.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche, vorzugsweise pulverförmige Polymerisatzusammensetzungen erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren, wobei mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

2. Polymerisatzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.

3. Polymerisatzusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.

4. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der fogenden Parameter:

 - die Konzentration des/der Monomeren,
 - die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der Monomerenlösung

 geändert wird.

5. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.

6. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Co- oder Terpolymerisatzusammensetzungen sind.

7. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionogene, anionische oder kationische Polymerisatzusammensetzungen sind.

8. Verwendung der Polymerisatzusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Flockung und/oder zur Entwässerung von Suspensionen.

9. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von, vorzugsweise wasserlöslichen, Polymerisatzusammensetzungen durch Polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der fogenden Parameter:

- die Konzentration des/der Monomeren,
- die Katalysatormenge,
- die Molgewichtsreglermenge,
- der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
- die Zusammensetzung der eingesetzten Monomeren

geändert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatzusammensetzung nach der Polymerisation pulverisiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 00/07480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/00 B01J19/22 C08F2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 48 153 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 6 May 1999 (1999-05-06) page 2, line 1-5 examples	1-8
X	EP 0 630 909 A (NALCO CHEMICAL CO) 28 December 1994 (1994-12-28) examples	1-8
A	EP 0 553 689 A (BRIDGESTONE CORP) 4 August 1993 (1993-08-04) figure 1 claims	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 November 2000	05/12/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Pollio, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 00/07480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19748153 A	06-05-1999	AU 1027799 A	24-05-1999
		BR 9813338 A	22-08-2000
		WO 9923120 A	14-05-1999
		EP 1025133 A	09-08-2000
		NO 20002294 A	28-04-2000
EP 0630909 A	28-12-1994	CA 2125084 A	05-12-1994
		DE 69413883 D	19-11-1998
		DE 69413883 T	01-07-1999
		ES 2126018 T	16-03-1999
		JP 7070216 A	14-03-1995
EP 0553689 A	04-08-1993	US 5272207 A	21-12-1993
		CA 2088453 A	01-08-1993
		DE 69304355 D	10-10-1996
		DE 69304355 T	23-01-1997
		ES 2091501 T	01-11-1996
		JP 5262805 A	12-10-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna[illegible]ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/07480

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/00 B01J19/22 C08F2/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 48 153 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Seite 2, Zeile 1-5 Beispiele	1-8
X	EP 0 630 909 A (NALCO CHEMICAL CO) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Beispiele	1-8
A	EP 0 553 689 A (BRIDGESTONE CORP) 4. August 1993 (1993-08-04) Abbildung 1 Ansprüche	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. November 2000	05/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Pollio, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna... des Aktenzeichen
PCT/EP 00/07480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19748153 A	06-05-1999	AU 1027799 A	24-05-1999
		BR 9813338 A	22-08-2000
		WO 9923120 A	14-05-1999
		EP 1025133 A	09-08-2000
		NO 20002294 A	28-04-2000
EP 0630909 A	28-12-1994	CA 2125084 A	05-12-1994
		DE 69413883 D	19-11-1998
		DE 69413883 T	01-07-1999
		ES 2126018 T	16-03-1999
		JP 7070216 A	14-03-1995
EP 0553689 A	04-08-1993	US 5272207 A	21-12-1993
		CA 2088453 A	01-08-1993
		DE 69304355 D	10-10-1996
		DE 69304355 T	23-01-1997
		ES 2091501 T	01-11-1996
		JP 5262805 A	12-10-1993